

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :

**2 838 424**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

**02 04681**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 01 B 3/50

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 15.04.02.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 17.10.03 Bulletin 03/42.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME  
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCE-  
DES GEORGES CLAUDE — FR.

⑦② Inventeur(s) : DUMONT ERIC et HERNANDEZ  
ANTOINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCEDE ET INSTALLATION DE SEPARATION D'UN MELANGE D'HYDROGENE ET DE MONOXYDE DE CARBONE.

⑤⑦ Dans un procédé de production simultanée d'hydro-  
gène et de monoxyde de carbone, on soumet le gaz de syn-  
thèse à une décarbonatation dans une unité de  
décarbonatation (2) et à une dessiccation dans une unité de  
dessiccation (5), puis à une séparation cryogénique des  
constituants restants et on recycle un gaz (7, 19) enrichi en  
hydrogène en amont de l'unité de décarbonatation.

FR 2 838 424 - A1



5

La présente invention est relative à un procédé et à une installation de séparation d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. En particulier, elle concerne un procédé de séparation d'un tel mélange utilisant une étape de séparation par distillation cryogénique.

Les unités de production de monoxyde de carbone et d'hydrogène peuvent être séparées en deux parties :

- *génération du gaz de synthèse* (mélange contenant H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> essentiellement). Parmi les diverses voies industrielles de production de gaz de synthèse, le reformage à la vapeur d'eau est la plus importante. La conception de cette unité qui comprend un four est basée sur les productions en CO et hydrogène requises.

- *purification du gaz de synthèse*. On retrouve :

- une unité de lavage aux amines pour éliminer la plus grande partie du CO<sub>2</sub> contenue dans le gaz de synthèse
- une unité d'épuration sur lit d'adsorbants. Cette unité comprend généralement deux bouteilles en fonctionnement continue, une en production, l'autre en phase de régénération.

- une unité de traitement à basse température par un procédé cryogénique (boîte froide) pour produire du monoxyde de carbone et de l'hydrogène (dont éventuellement un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène dit Oxogaz) aux débits et puretés requis par le client. Le procédé le plus fréquent est le lavage au méthane liquide qui permet d'obtenir du monoxyde de carbone pur avec un rendement de récupération pouvant atteindre 99 %, de l'hydrogène dont la teneur en CO varie généralement entre quelques ppm et 1 % et un gaz résiduaire riche en méthane utilisé comme combustible.

Des procédés de ce type sont décrits dans EP-A-0359629 et EP-A-0790212.

5 L'équilibre thermodynamique de l'unité de génération de gaz de synthèse est favorisé par une basse pression qui se traduit par une consommation de matière première moins importante, alors que l'unité de purification de gaz de synthèse est favorisée par une haute pression en terme de taille d'équipements et de consommation électrique.

10 C'est pourquoi, et compte tenu de la limitation de la pression de fonctionnement des fours de reformage (qui opèrent à une pression inférieure à 45 bar abs.), il peut être avantageux et/ou nécessaire d'incorporer un compresseur de gaz de synthèse dans la chaîne de purification du gaz de synthèse.

15 Dans la plupart des cas, l'hydrogène produit par la boîte froide, contenant jusqu'à 1 % mol. de CO, est utilisé comme gaz de régénération de l'épuration, puis est envoyé vers une unité de purification par adsorbants (PSA) avant d'être acheminé vers le client final.

20 Dans le cas où l'hydrogène produit par la boîte froide est envoyé directement vers le client avec une spécification de la teneur en CO de quelques ppm, il n'est plus possible d'utiliser ce gaz comme gaz de régénération.

25 Dans le cas également où l'on produit un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène contenant généralement 50 % d'hydrogène, la quantité d'hydrogène restante comme gaz résiduaire est trop faible pour régénérer l'épuration, il est donc nécessaire de trouver un autre gaz comme gaz de régénération.

30 Une des solutions actuelles consiste à produire une quantité nécessaire d'hydrogène supplémentaire au niveau de l'unité de génération. Cet hydrogène contenu dans le gaz de synthèse est traité dans l'unité de purification et notamment dans l'unité de lavage au méthane, est ensuite utilisé comme gaz de régénération de l'épuration et enfin valorisé comme carburant.

5 Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de production simultanée d'hydrogène et de monoxyde de carbone du type dans lequel on réalise un gaz de synthèse, tel qu'un gaz de reformage d'hydrocarbures, contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, on soumet le gaz de synthèse à une décarbonatation dans une unité de décarbonatation et à une dessiccation dans une unité de dessiccation, puis à une séparation cryogénique des constituants restants caractérisé en ce que l'on recycle un gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène constitué par :

- 10                    i)        un gaz provenant de la séparation cryogénique et/ou  
                      ii)        une partie du gaz de synthèse

en amont de l'unité de décarbonatation.

Selon d'autres aspects facultatifs de l'invention,

15                    -        le gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène est soutiré en tête d'une colonne de lavage au méthane de l'unité de séparation cryogénique, dans laquelle se sépare les constituants restants ;

                      -        le gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène est une partie du gaz le plus pur en hydrogène produit ;

20                    -        le gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène sert à régénérer l'unité de dessiccation avant d'être envoyé en amont de l'unité de décarbonatation ;

                      -        le gaz de synthèse épuré dans l'unité de décarbonatation est comprimé dans un compresseur avant d'être envoyé à l'unité de dessiccation ;

25                    -        un autre gaz enrichi en hydrogène est envoyé de la séparation cryogénique en amont du compresseur et en aval de l'unité de décarbonatation.

30 Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu une installation de production simultanée d'hydrogène et de monoxyde de carbone comprenant une unité de production de gaz de synthèse, une unité de décarbonatation, une unité de dessiccation et une unité de séparation cryogénique, et des

moyens reliant l'unité de production de gaz de synthèse avec l'unité de décarbonatation, l'unité de décarbonatation avec l'unité de dessiccation et l'unité de dessiccation avec l'unité de séparation cryogénique et des moyens de soutirage d'hydrogène et de monoxyde de carbone en tant que produits caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour envoyer un gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène constitué par :

i) un gaz enrichi en hydrogène par rapport au gaz de synthèse de l'unité de séparation cryogénique et/ou

ii) une partie du gaz de synthèse

10 en amont de l'unité de dessiccation.

Selon d'autres aspects facultatifs de l'invention, l'installation comprend :

- des moyens de compression en aval des moyens de décarbonatation.

15 - des moyens pour envoyer le gaz enrichi en hydrogène à l'unité de dessiccation.

- des moyens pour envoyer un gaz enrichi en hydrogène de la colonne d'épuisement en aval de l'unité de décarbonatation.

20 L'unité de séparation cryogénique peut comprendre une colonne de lavage au méthane, une colonne d'épuisement et une colonne de rectification et des moyens pour soutirer le gaz enrichi en hydrogène de la colonne de lavage au méthane.

25 Dans le cas de la présence d'un compresseur de gaz de synthèse, l'innovation proposée consiste à mettre en place une boucle de recycle d'un gaz riche en hydrogène entre la boîte froide et l'amont de l'unité de lavage aux amines.

30 Ce gaz riche en hydrogène produit en sortie de la boîte froide par la colonne de lavage au méthane liquide, est utilisé comme gaz de régénération de l'épuration, est détendu et renvoyé à l'amont de l'unité de lavage aux amines pour être mélangé au gaz de synthèse provenant de l'unité de génération.

Aucun surplus d'hydrogène ne doit être produit.

Ceci a pour conséquence une diminution de la taille de l'unité de génération du gaz de synthèse de l'ordre de 5 à 15 %.

5 Un autre avantage est la récupération de la quantité de CO co-adsorbé dans l'unité de purification qui retourne dans la boucle de gaz de synthèse. Ceci a pour conséquence une augmentation du taux de récupération du monoxyde de carbone de l'ordre de 0,5 %.

10 Le gaz de flash de la boîte froide peut être également recyclé à l'amont du compresseur de gaz de synthèse afin d'améliorer le rendement en CO de l'unité.

Tous les pourcentages mentionnés dans ce document sont des pourcentages molaires et les pressions sont des pressions absolues.

15 L'invention sera maintenant décrite plus en détail en se référant aux dessins, dont la Figure 1 représente schématiquement la séparation du gaz de synthèse par plusieurs étapes dont la séparation cryogénique et la Figure 2 représente un appareil de séparation cryogénique adapté à être intégré dans la Figure 1.

20 Dans la Figure 1, un débit 1 de gaz de synthèse à la pression de 16 bar abs provenant d'un four de reformage à la vapeur d'eau est séparé dans une unité 2 de lavage aux amines afin d'enlever le dioxyde de carbone. Ce produit est ensuite comprimé dans un compresseur 3 jusqu'à une pression de 43 bar abs. Le débit comprimé 4 est épuré en eau dans une unité d'épuration 5 pour produire un débit gazeux de 55500 Nm<sup>3</sup>/hr contenant 62 % d'hydrogène, moins d'un pour cent d'azote, 35 % de monoxyde de carbone et 3 % de méthane.

25 Ce débit est ensuite séparé dans un appareil de séparation cryogénique pour produire un produit gazeux 8 de 25400 Nm<sup>3</sup>/h constituant un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène (typiquement 50 % d'hydrogène et un peu plus que 49 % de monoxyde de carbone), un produit gazeux 9 de 18700 Nm<sup>3</sup>/h riche en hydrogène (typiquement 99 % d'hydrogène), un produit gazeux 11 de 6500 Nm<sup>3</sup>/h riche en monoxyde de carbone (typiquement 99 % de monoxyde de carbone), une purge 13 de

méthane, un gaz riche en hydrogène 7 et un gaz de flash 15 de 1300 Nm<sup>3</sup>/h (typiquement contenant 95 % d'hydrogène, 1 % de monoxyde de carbone et 4 % de méthane). Un débit de 1700 Nm<sup>3</sup>/h de gaz de paliers 14 contenant plus de 98 % d'hydrogène est envoyé à une turbine de détente.

- 5            Le débit 7 de 6800 Nm<sup>3</sup>/h est envoyé à l'unité d'épuration 5 dont il sert à régénérer un des lits d'adsorbants et ensuite, saturé en eau, il est mélangé avec le gaz de synthèse en amont de l'unité de lavage aux amines 2.

- 10           Optionnellement, une partie 17 du débit résiduaire 15 peut être recycle en amont du compresseur 3 et en amont ou en aval de l'unité de lavage aux amines 2.

L'hydrogène produit pur 9 est directement vendu comme produit pur sans purification par un PSA. Les débits de gaz de flash 15 et de purge méthane 13 sont trop faibles pour la régénération de l'épuration 5.

- 15           Ce recyclage de gaz riche en hydrogène 7 permet de diminuer la taille du four de reformage à la vapeur d'eau de près de 10 % et d'augmenter le rendement en CO de 0,5 %.

- 20           En variante ou en addition, une partie 19 du gaz de synthèse GS peut être séparée en aval de l'unité de dessiccation 5 et renvoyée en amont de l'unité de décarbonatation 2. Ce débit 19 peut également servir à régénérer l'unité de dessiccation 5 avant d'être mélangé avec le gaz de synthèse non traité 1.

Ceci a comme avantage de permettre la réduction de la taille de la boîte froide de l'unité de séparation cryogénique 6.

- 25           La Figure 2 représente un appareil de séparation de gaz de synthèse 6 par distillation cryogénique. Les débits ayant les mêmes chiffres de référence que ceux de la Figure 1 correspondent aux débits désignés dans la Figure 1. L'appareil comprend une colonne de lavage au méthane K1, une colonne d'épuisement K2 et une colonne de rectification K3. Le gaz de synthèse GS refroidi et épuré est envoyé en cuve de la colonne de lavage au méthane K1. Deux débits enrichis en hydrogène sont soutirés de
- 30

la colonne, dont un débit 9 et un débit 7 soutiré quelques plateaux théoriques plus bas que le débit 9.

5 Le débit liquide 21 enrichi en méthane et monoxyde de carbone est séparé en deux débits 22 et 23. Le débit 23 est envoyé directement à la colonne K2, le débit 22 est partiellement vaporisé (non-illustré) avant d'être envoyé à la colonne K2.

10 En tête de la colonne d'épuisement, un gaz 15 enrichi en hydrogène est soutiré. En cuve de la colonne d'épuisement K2, un débit 24 contenant principalement du monoxyde de carbone et du méthane est soutiré, sous-refroidi (non-illustré) et séparé en deux débits 25 et 26. Le débit 25 est envoyé directement à la colonne K3, le débit 26 est vaporisé (non-illustré) et envoyé à la colonne K3. Le produit riche en monoxyde de carbone 11 est soutiré en tête de la colonne K3. En cuve de la colonne K3 est soutiré un  
15 débit de méthane liquide 27 qui est ensuite pressurisé dans une pompe P, divisé en deux et envoyé en partie en tête de la colonne d'épuisement K2 et pour le reste en tête de la colonne de lavage au méthane K1, le débit 13 constituant la purge méthane.

20 Le rebouillage de cuve des colonnes K2 et K3 ainsi que la condensation en tête de colonne K3 est assuré par un cycle de monoxyde de carbone (non-illustré) de manière connue.



**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de production simultanée d'hydrogène et de monoxyde  
5 de carbone du type dans lequel on réalise un gaz de synthèse, tel qu'un gaz  
de reformage d'hydrocarbures, contenant de l'hydrogène et du monoxyde de  
carbone, on soumet le gaz de synthèse à une décarbonatation dans une  
unité de décarbonatation (2) et à une dessiccation dans une unité de  
dessiccation (5), puis à une séparation cryogénique des constituants  
10 restants caractérisé en ce que l'on recycle un gaz contenant au moins 60 %  
d'hydrogène constitué par :

- i) un gaz (7) provenant de la séparation cryogénique et/ou
- ii) une partie (19) du gaz de synthèse

en amont de l'unité de décarbonatation.

15 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le gaz (7) contenant  
au moins 60% d'hydrogène est soutiré en tête d'une colonne de lavage au  
méthane de l'unité de séparation cryogénique, dans laquelle se séparent les  
constituants restants.

20 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le gaz contenant au  
moins 60% d'hydrogène est une partie du gaz le plus pur en hydrogène  
produit.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3 dans lequel le gaz  
contenant au moins 60 % d'hydrogène sert à régénérer l'unité de  
dessiccation (5) avant d'être envoyé en amont de l'unité de décarbonatation.

25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel  
le gaz de synthèse épuré dans l'unité de décarbonatation (2) est comprimé  
dans un compresseur (3) avant d'être envoyé à l'unité de dessiccation (5).

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel un autre gaz enrichi  
en hydrogène (17) est envoyé de la séparation cryogénique en amont du  
30 compresseur et en aval de l'unité de décarbonatation.

5 7. Installation de production simultanée d'hydrogène et de  
monoxyde de carbone comprenant une unité de production de gaz de  
synthèse, une unité de décarbonatation (2), une unité de dessiccation (5) et  
une unité de séparation cryogénique (6), et des moyens reliant l'unité de  
production de gaz de synthèse avec l'unité de décarbonatation, l'unité de  
décarbonatation avec l'unité de dessiccation et l'unité de dessiccation avec  
l'unité de séparation cryogénique et des moyens de soutirage d'hydrogène  
et de monoxyde de carbone en tant que produits caractérisée en ce qu'elle  
comprend des moyens pour envoyer un gaz contenant au moins 60 %  
10 d'hydrogène constitué par :

i) un gaz enrichi en hydrogène par rapport au gaz de synthèse  
de l'unité de séparation cryogénique et/ou

ii) une partie du gaz de synthèse  
en amont de l'unité de décarbonatation.

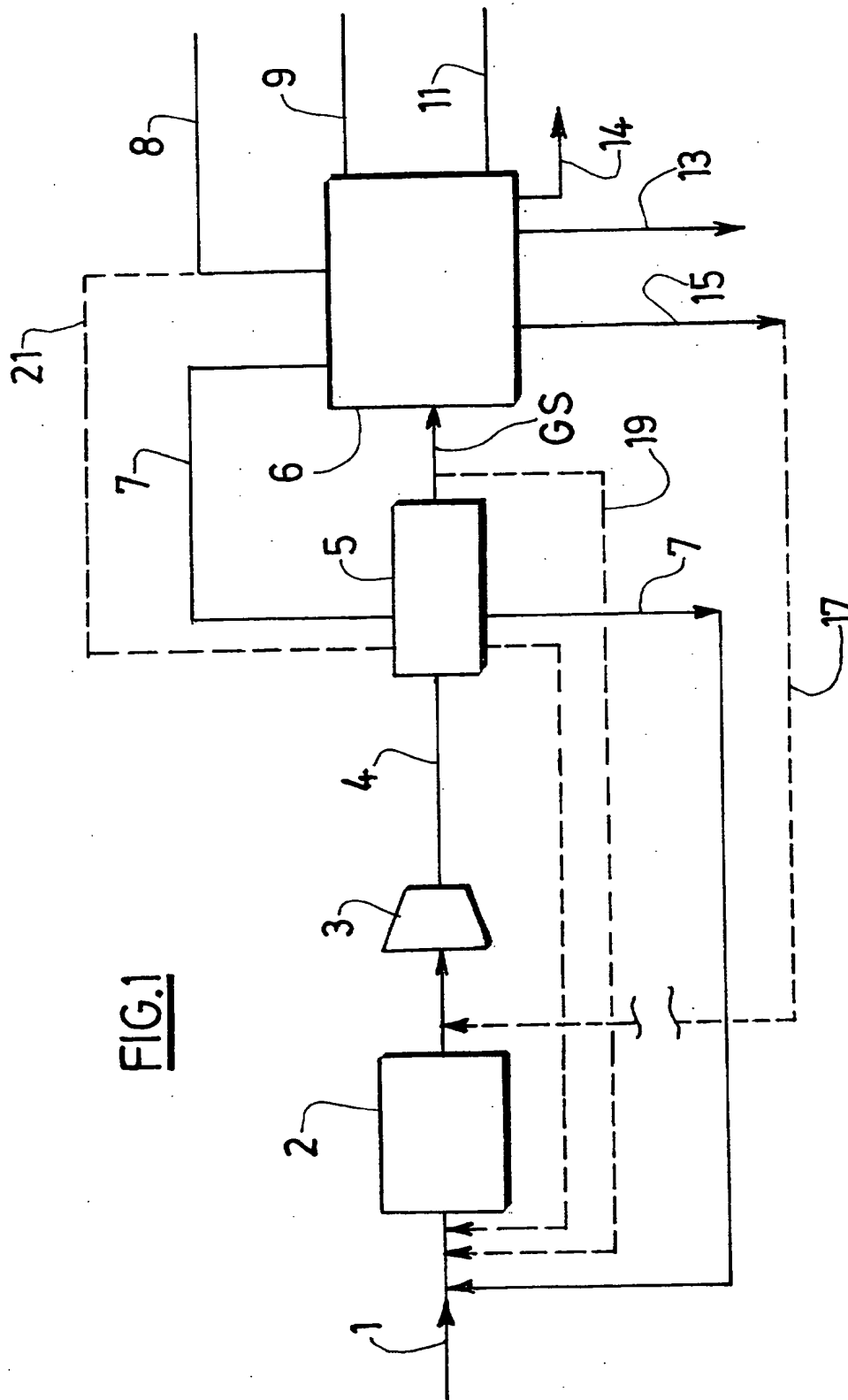
15 8. Installation selon la revendication 7 comprenant des moyens de  
compression (3) en aval des moyens de décarbonatation.

9. Installation selon la revendication 7 ou 8 comprenant des moyens  
pour envoyer le gaz enrichi en hydrogène à l'unité de dessiccation.

20 10. Installation selon la revendication 7, 8 ou 9 dans laquelle l'unité  
de séparation cryogénique (6) comprend une colonne de lavage au méthane  
(K1), une colonne d'épuisement (K2), une colonne de rectification (K3) et  
des moyens pour soutirer le gaz enrichi en hydrogène de la colonne de  
lavage au méthane.

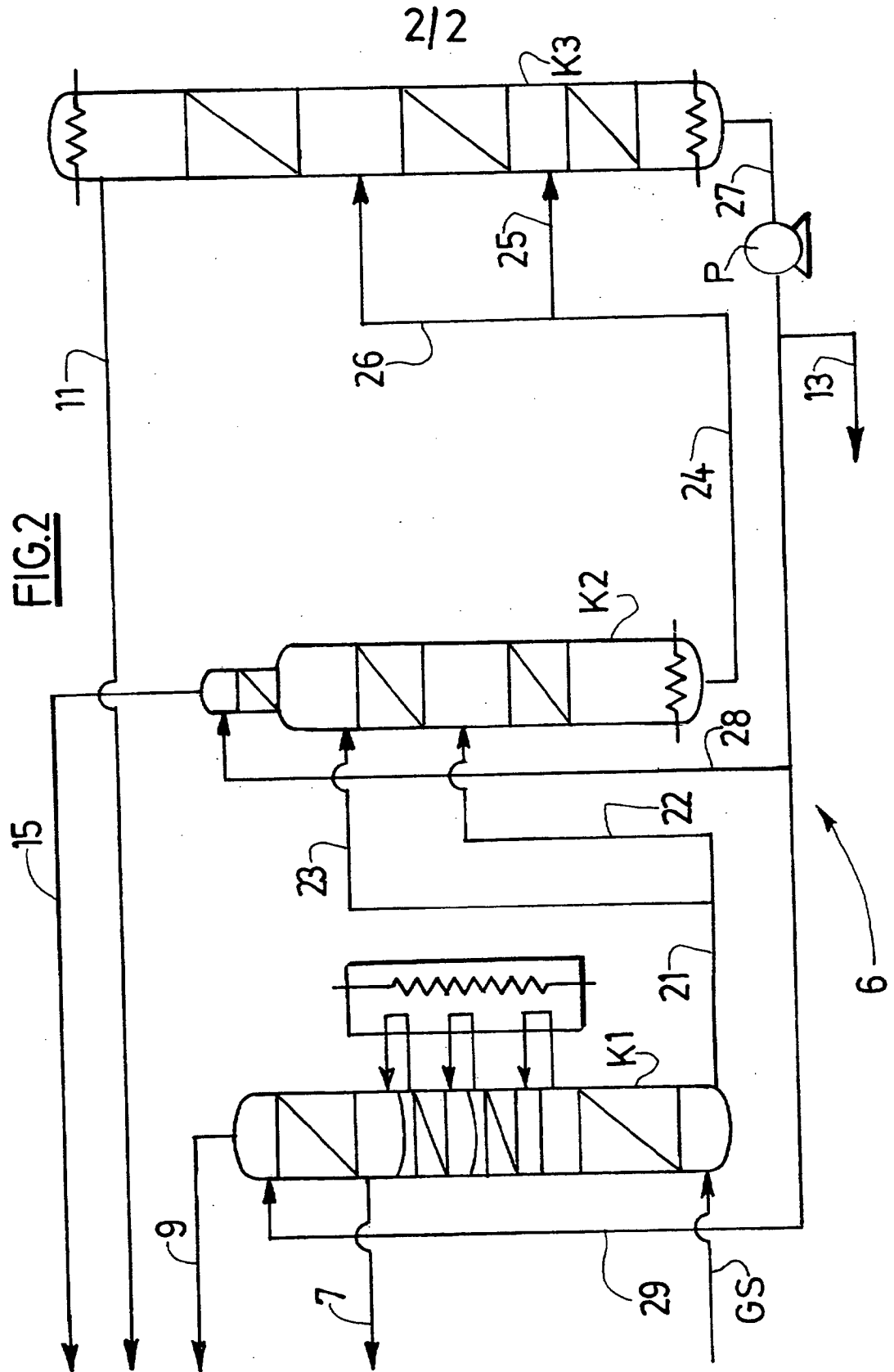
25 11. Installation selon la revendication 10 comprenant des moyens  
pour envoyer un gaz (17) enrichi en hydrogène de la colonne d'épuisement  
en aval de l'unité de décarbonatation.

1/2



**FIG. 1**

FIG. 2



**N° d'enregistrement  
national**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 620003  
FR 0204681

1

2838424

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0204681 FA 620003**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20-12-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 1217706	A	31-12-1970	ES	370347 A1	16-04-1971
EP 0359629	A	21-03-1990	FR	2636250 A1	16-03-1990
			AU	4123689 A	15-03-1990
			BR	8904558 A	24-04-1990
			CA	1339975 A1	28-07-1998
			DK	446289 A	13-03-1990
			EP	0359629 A1	21-03-1990
			FI	894283 A	13-03-1990
			HU	52736 A2	28-08-1990
			NO	893627 A	13-03-1990
			PT	91680 A	30-03-1990
EP 0790212	A	20-08-1997	FR	2745000 A1	22-08-1997
			CA	2197529 A1	17-08-1997
			CN	1172069 A	04-02-1998
			EP	0790212 A1	20-08-1997
US 3864465	A	04-02-1975	AUCUN		

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82